# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-138705

(43) Date of publication of application: 31.05.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

H01M 8/10

(21)Application number: 06-302831 (71)Applicant: TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing:

10.11.1994 (72)Inventor: KAWAZU NARIYUKI

## (54) FUEL CELL HUMIDIFIER

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent drop in power generating capability of a fuel cell by preventing drop in humidifying function caused by hydrogen gas penetrating from a gas flow path side to a water flow path side through a porous film.

CONSTITUTION: A hydrogen gas humidifier 20 is constituted with a porous film 21, a catalyst reaction layer 22 formed on its one side surface, and separators 24 which interpose the porous film 21 and the catalyst reaction layer 22 from both sides and form a hydrogen gas flow path 23p and a water flow path 24p respectively. The catalyst reaction layer 22 is formed by dispersing and attaching carbon particles 22b on which platinum 22a is carried on one side surface of the porous film 21. Water in the water flow path 24p permeates the porous film 21 and the catalyst reaction layer 22 according to the difference between the pressure of water flowing in the water flow path 24p and the pressure of

hydrogen gas 23p flowing in the hydrogen gas flow path 23p. Hydrogen gas reversely flows from the hydrogen gas flow path 23p side to the catalyst reaction layer 22 through the porous film 21, and the permeated hydrogen gas reacts with oxygen dissolved in water by the action of the platinum 22a and disappears.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

### **CLAIMS**

# [Claim(s)]

[Claim 1] Humidification equipment of the fuel cell which prepared the catalyst at least in one side of the front face by the side of the interior of said porous

membrane, or the passage of said water while having the porous membrane which is humidification equipment which humidifies the fuel gas supplied to the electrode of a fuel cell, touches the passage of water, and the passage of said fuel gas, and penetrates this water according to the pressure differential of this water and this fuel gas.

[Claim 2] Humidification equipment of the fuel cell which formed the base material which is humidification equipment which humidifies the fuel gas supplied to the electrode of a fuel cell, touches the passage of water, and the passage of said fuel gas, has water flow nature while having the porous membrane which penetrates this water according to the pressure differential of this water and this fuel gas, and supports a catalyst all over the passage of said water.

[Claim 3] The porous membrane which touches the reservoir way in which it is humidification equipment which humidifies the ingredient gas supplied to the electrode of a fuel cell, and water is stored, and the passage of said ingredient gas, and penetrates this water according to the pressure differential of this water and this ingredient gas, A capacity detection means to detect the amount of the gas which piles up all over the reservoir way of said water, Humidification equipment of the fuel cell equipped with the deflation path which exhausts said gas which piled up from said reservoir way, the closing motion valve which open and close this deflation path, and the control means which carries out closing motion control of said closing motion valve according to the capacity detected with said capacity detection means.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the humidification equipment of

the fuel cell which humidifies the fuel gas supplied to the electrode of a fuel cell. [0002]

[Description of the Prior Art] As shown in a degree type, in an anode, the reaction for which the reaction which uses hydrogen gas as a hydrogen ion and an electron generates an electron to oxygen gas, a hydrogen ion, and water in a cathode is performed by the polymer electrolyte fuel cell which is one of the fuel cells.

[0003] anode reaction: -- H2 ->2H++2e-cathode reaction: -- 2H -- ++2e-+(1/2) O2 ->H2O [0004] The hydrogen ion generated with the anode will be in a hydration condition (H+andxH2O), and will move the inside of an electrolyte membrane to a cathode. For this reason, near the anode side front face of an electrolyte membrane, in order to be in the condition that water runs short and to perform an above-mentioned reaction continuously, it is necessary to supply this water running short. Although the electrolyte membrane used for a polymer electrolyte fuel cell has good electrical conductivity by the damp or wet condition, if water content falls, the electric resistance of an electrolyte membrane will become large, and it stops fully functioning as an electrolyte, and will stop electrode reaction depending on the case.

[0005] As for makeup of this water, it is common to carry out by humidifying fuel gas. The equipment which carries out bubbling of the fuel gas and humidifies it as equipment which humidifies fuel gas is known well. If it is going to use this bubbling humidification equipment to the fuel cell stack carried in the electric vehicle, a place must prepare the bubbler of the large volume, must heat by the electric heater, and will be hard to be referred to as realistic in respect of the volume and consumption energy.

[0006] Then, the equipment (for example, JP,3-269958,A) which humidifies fuel gas through the porous membrane made of tetrafluoroethylene resin as other humidification equipments is proposed. This tends to humidify gas by making water penetrate to a gas side through porous membrane, and moreover evaporating water on the front face of the porous membrane by the pressure

differential, by making the pressure of a sink and water higher than the pressure of gas for water and gas on both sides of porous membrane.

[0007] Since it includes in the interior of a polymer electrolyte fuel cell stack, or the humidification equipment using such porous membrane can be attach to the outside of a polymer electrolyte fuel cell stack as one, can miniaturize the humidification section and it can be further use for it as heat for evaporation of generation of heat accompanying the reaction of a fuel cell of water, it does not need a heating means like an electric heater, but is excellent also in respect of consumption energy.

## [8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with this humidification equipment, the phenomenon water not only penetrates to a gas side, but in which gas flows backwards to a water side through porous membrane through porous membrane arises. When the pressure of water is quite larger than the pressure of gas, although the back run is hardly generated, if differential pressure \*\*P of the pressure of water and the pressure of gas becomes small, the back run will actually become big.

[0009] On the other hand, if porous membrane has the property to be easy to damage if a big pressure is applied and this property is taken into consideration from the thin thing reinforcement is [ a thing ] low, it cannot but admit it that gas flows backwards to a water side through porous membrane to some extent. [0010] When gas leaked and appeared in the water side, the problem which the layer of gas arises [ problem ] between porous membrane and water, and reduces a humidification function to it, and the problem which gas mixes [ problem ] in the passage of water and worsens the flow of water arose. If these problems were a total, it came to reduce the generation-of-electrical-energy capacity of a fuel cell for the humidification gas to be supplied. [0011] The humidification equipment of the fuel cell of this invention aims at

[0011] The humidification equipment of the fuel cell of this invention aims at having been made in view of these problems, and preventing lowering of a humidification function, and aggravation of the flow of the passage of water, as a

result preventing lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of a fuel cell.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The configuration shown below was taken as said The means for solving a technical problem that such an object should be attained.

[0013] That is, it is humidification equipment which humidifies the fuel gas supplied to the electrode of a fuel cell, the humidification equipment of the 1st fuel cell of this invention touches the passage of water, and the passage of said fuel gas, and it makes it the summary to have prepared the catalyst at least in one side of the front face by the side of the interior of said porous membrane, or the passage of said water while it is equipped with the porous membrane which penetrates this water according to the pressure differential of this water and this fuel gas.

[0014] The humidification equipment of the 2nd fuel cell of this invention is humidification equipment which humidifies the fuel gas supplied to the electrode of a fuel cell, and makes it the summary to have formed the base material which touches the passage of water, and the passage of said fuel gas, has water flow nature while having the porous membrane which penetrates this water according to the pressure differential of this water and this fuel gas, and supports a catalyst all over the passage of said water.

[0015] Here, fuel gas is the hydrogen gas or hydrogen content gas supplied to the anode electrode of a fuel cell.

[0016] The porous membrane which touches the reservoir way in which the humidification equipment of the 3rd fuel cell of this invention is humidification equipment which humidifies the ingredient gas supplied to the electrode of a fuel cell, and water is stored, and the passage of said ingredient gas, and penetrates this water according to the pressure differential of this water and this ingredient gas, A capacity detection means to detect the amount of the gas which piles up all over the reservoir way of said water, It is making to have had the deflation

path which exhausts said gas which piled up from said reservoir way, the closing motion valve which open and close this deflation path, and the control means which carries out closing motion control of said closing motion valve according to the capacity detected with said capacity detection means into the summary.

[0017] Here, ingredient gas may be the hydrogen gas or hydrogen content gas supplied to the anode electrode of a fuel cell, or may be oxygen content gas supplied to a cathode electrode.

[0018]

[Function] According to the humidification equipment of the 1st fuel cell of this invention constituted as mentioned above, when the hydrogen in the fuel gas which penetrated porous membrane and appeared in the passage side of water touches the catalyst prepared at least in one side of the front face by the side of the interior of porous membrane, or the passage of said water, the oxygen which is dissolving underwater, and said hydrogen react and it becomes water. This does not form gas reservoir between porous membrane and water.

[0019] In addition, the water contributed to said reaction is water in the water passage, when the catalyst is prepared in the front face by the side of the water passage of porous membrane, and when the catalyst is prepared in the interior of porous membrane, it is water within the porosity under migration from the

[0020] According to the humidification equipment of the 2nd fuel cell of this invention, the oxygen which the hydrogen gas which penetrated porous membrane and advanced into the passage side of water is dissolving underwater by touching the catalyst which the base material formed all over the passage of water was made to support, and said hydrogen react, and it becomes water. This removes the hydrogen gas which advanced into the passage side of water. [0021] According to the humidification equipment of the 3rd fuel cell of this invention, according to the capacity which piles up all over the reservoir way of the water detected with the capacity detection means, closing motion control of the closing motion valve of a deflation path is carried out by the control means.

passage side of water to a fuel gas side.

The ingredient gas which penetrated porous membrane and advanced all over the reservoir way of water by this is missed from a deflation path.

[0022]

[Example] In order to clarify further a configuration and an operation of this invention explained above, the suitable example of this invention is explained below.

[0023] Drawing 1 is the outline block diagram of the generation-of-electrical-energy system 1 of the polymer electrolyte fuel cell as the 1st example equipped with the humidification equipment of the fuel cell of this invention. This fuel cell generation-of-electrical-energy system 1 is equipped with the body 10 of a fuel cell which consists of two or more cell cels, the hydrogen gas humidifier 20 which humidifies hydrogen gas, the oxygen content gas humidifier 30 which humidifies oxygen content gas (air), and the common water tank 40 in which water is stored. [0024] It connects with the hydrogen gas humidifier 20 through a duct 50 and booster pump 50P, and connects with the oxygen content gas humidifier 30 through a duct 60 and booster pump 60P, and the common water tank 40 is further connected with cooling section 10a of the body 10 of a fuel cell through a duct 70 and booster pump 70P. Therefore, water is supplied to the hydrogen gas humidifier 20, the oxygen content gas humidifier 30, and cooling section 10a from the common water tank 40.

[0025] The hydrogen gas humidifier 20 is connected with inlet-port 10b of the anode side stream way (hydrogen gas-passageway 15p mentioned later) of the body 10 of a fuel cell through a duct 80, and the oxygen content gas humidifier 30 is connected to inlet-port 10c of the cathode side stream way (oxygen gas passage 14p mentioned later) of the body 10 of a fuel cell through the duct 90. Therefore, the oxygen content gas by which the hydrogen gas humidified with the hydrogen gas humidifier 20 was humidified by the anode side stream way of the body 10 of a fuel cell with the oxygen content gas humidifier 30 is sent to the cathode side stream way of the body 10 of a fuel cell. In addition, 10d is an anode side stream way outlet among drawing, and 10e is a cathode side stream

way outlet.

[0026] The configuration of the body 10 of a fuel cell is explained below. Here, since it is easy, the case where the body 10 of a fuel cell consists of one cell cel is explained first. The cathode 12 and anode 13 as a gas diffusion electrode which make a cell cel sandwich structure on both sides of an electrolyte membrane 11 and this electrolyte membrane 11 from both sides as shown in structural drawing of drawing 2, The separators 14 and 15 which form the passage of oxygen content gas and fuel gas with a cathode 12 and an anode 13, inserting this sandwich structure from both sides, It is constituted by the collecting electrode plates 16 and 17 which are arranged on the outside of separators 14 and 15 and serve as a collector of a cathode 12 and an anode 13. [0027] An electrolyte membrane 11 is the ion exchange membrane formed by polymeric materials, for example, fluororesin, and shows good electric conductivity according to a damp or wet condition. The cathode 12 and the anode 13 are formed of the carbon cross woven with the yarn which consists of a carbon fiber, and the carbon powder which supported the alloy which becomes this carbon cross from the platinum as a catalyst or platinum, and other metals is scoured in the clearance between crosses.

[0028] Separators 14 and 15 are formed with the carbon plate of the quality of precise. The separator 14 by the side of a cathode 12 forms oxygen gas passage 14p which makes the catchment way of the water generated with a cathode 12 while making the passage of the oxygen content gas which is ingredient gas on the front face of a cathode 12. Moreover, the separator 15 by the side of an anode 13 forms hydrogen gas-passageway 15p which makes the passage of the mixed gas of the hydrogen gas and the steam which are fuel gas on the front face of an anode 13. Collecting electrode plates 16 and 17 are formed with copper (Cu).

[0029] This is the fundamental configuration of a single cel and the body 10 of a fuel cell is constituted by carrying out two or more set laminating of a separator 14, a cathode 12, an electrolyte membrane 11, an anode 13, and the separator

15 to this order, and arranging collecting electrode plates 16 and 17 on that outside actually.

[0030] The configuration of the hydrogen gas humidifier 20 is explained below. It is constituted by the separators 23 and 24 which form the passage 23p and 24p of hydrogen gas and water, pinching porous membrane 21, the catalytic-reaction layer 22 prepared in the single-sided front face of this porous membrane 21, and the porous membrane 21 and catalytic-reaction layer 22 of the hydrogen gas humidifier 20 from both sides, as shown in structural drawing of drawing 3. In addition, the catalytic-reaction layer 22 is located in the separator 24 side which forms passage 24p of water.

[0031] Porous membrane 21 is the film of the porosity of a polyolefine system, a void content is more than 50 [%], and average apertures are 0.05 [mum] extent. This porous membrane 21 penetrates water according to the pressure differential of the both sides bordering on a film. Porous membrane 21 can come to hand as a trade name "the high pore 1000" from Asahi Chemical Industry.

[0032] As shown in <u>drawing 4</u>, the catalytic-reaction layer 22 makes the single-sided front face of porous membrane 21 carry out distributed adhesion of the carbon particle 22b which supported platinum 22a as a catalyst, and is pasted up on porous membrane 21 as follows.

[0033] First, said carbon particle 22b is distributed in a suitable solvent, a distributed solution is made, subsequently to the holder for pressure filtration, porous membrane 21 is set and pressure filtration of the distributed solution is carried out. Consequently, only a solvent passes porous membrane 21 and said carbon particle 22b remains on a porous membrane front face. Then, a hotpress is carried out after making the solution (for example, Nafion 5% solution currently sold from U.S. Aldrich) of a proton conductivity solid electrolyte the front face of the porous membrane 21 of this condition under little \*\*. Consequently, said carbon particle 22b fixes on porous membrane 21 front face, achieving a duty like adhesives so to speak in the process which the solution of a proton conductivity solid electrolyte solidifies. In addition, since water, hydrogen, and

oxygen are passed, this proton conductivity solid electrolyte will be satisfactory even if the front face of carbon particle 22b is covered with a proton conductivity solid electrolyte.

[0034] Carbon particle 22b which supported platinum 22a is created by the following approaches. A sodium thiosulfate is mixed with a chloroplatinic acid water solution, and the water solution of a sulfurous-acid platinum complex is obtained. Stirring this water solution, hydrogen peroxide solution is carried out under \*\*, and the platinum particle of colloid is deposited in a water solution. next, the carbon black used as support -- [ -- for example, Vulcan XC-72 (trademark of U.S. CABOT) and DIN -- a turnip -- adding rack (trademark of DENKI KAGAKU KOGYO K.K.)], it stirs and the platinum particle of colloid is made to adhere on the surface of carbon black Next, after separating attraction filtration or the carbon black to which pressure filtration was carried out and the platinum particle adhered and washing a solution repeatedly by deionized water, it is made to dry thoroughly at a room temperature. Next, in a hydrogen reduction ambient atmosphere, after a crusher grinds the condensed carbon black, while returning the platinum on carbon black by heating at 250 degrees C - 350 degrees C for about 2 hours, remaining chlorine is removed thoroughly and a platinum catalyst is completed.

[0035] In addition, at this example, the amount of support of a platinum catalyst is 2 1cm of porous membrane. It hits and has become 0.01mg by platinum weight. This platinum weight is made [ many ] when gas tends to flow backwards to a water side through porous membrane 21 (so that it is got blocked and differential pressure \*\*P of the pressure of water and gas pressure is small). Moreover, if it is the same differential pressure, platinum weight will be made [ many ] when using porous membrane with many amounts of humidification per unit area. That is, what is necessary is just to decide the optimum value of platinum weight according to the configuration conditions of each humidification equipment, and a service condition. Moreover, it changes to this and an example is available also as a configuration using the alloy which consists of platinum and other metals,

although platinum was used as a catalyst. Furthermore, as support, it changes to this and an example is available also as a configuration using silica powder, titania powder, alumina powder, etc., although carbon powder was used.

[0036] Separators 23 and 24 are formed with the carbon plate of the substantia compacta which compressed carbon and it presupposed gas un-penetrating. Two or more heights arranged by parallel are prepared in the front face by the side of the porous membrane 21 of separators 23 and 24, and two or more hydrogen gas-passageway 23p by two or more heights and porous membrane 21 and water passage 24p are formed. Moreover, the seal of separators 23 and 24 and the porous membrane 21 is carried out with O rings 25 and 26, and the seal of the both sides of the longitudinal direction of porous membrane 21 is carried out by the seal members 27 and 28.

[0037] In addition, although the separator 23 was formed with gas non-penetrated carbon in the example, as long as it is construction material excellent in the construction material and thermal conductivity which are not invaded by hydrogen gas, you may form according to what kind of construction material. Moreover, as long as a separator 24 is construction material which is stable construction material and is excellent in thermal conductivity to water, it may be formed according to what kind of construction material.

[0038] In this way, the inlet port of hydrogen gas-passageway 23p of the constituted hydrogen gas humidifier 20 is connected with the refining machine which is not illustrated, and the outlet of the hydrogen gas-passageway 23p is connected with the duct (duct which results in anode side stream way inlet-port 10b of the body 10 of a fuel cell) 80 mentioned above. Moreover, the inlet port of water passage 24p of the hydrogen gas humidifier 20 is connected with the duct 50 which results in the common water tank 40, and the outlet of the water passage 24p is blockaded. Consequently, as shown in drawing 4 according to the difference of the pressure of the water which flows water passage 24p, and the pressure of the hydrogen gas which flows hydrogen gas-passageway 23p, the water in water passage 24p penetrates porous membrane 21 and the

catalytic-reaction layer 22. This transmitted water humidifies the hydrogen gas which evaporates on the front face of porous membrane 21, and flows hydrogen gas-passageway 23p.

[0039] The oxygen content gas humidifier 30 is the configuration which sandwiched the configuration except the catalytic-reaction layer 22, i.e., an electrolyte membrane, with the separator from the hydrogen gas humidifier 20 mentioned above, and omits detailed explanation here. With this oxygen content gas humidifier 30, water penetrates porous membrane 121 according to the difference of the pressure by the side of water, and the pressure by the side of oxygen content gas. This transmitted water is evaporated on that porous membrane front face, and humidifies oxygen content gas.

[0040] In this way, although the constituted fuel cell generation-of-electrical-

energy system 1 changes chemical energy into direct electrical energy by the chemical reaction mentioned above, this chemical reaction is smoothly performed by the hydrogen gas and oxygen content gas which were humidified with the hydrogen gas humidifier 20 and the oxygen content gas humidifier 30. [0041] That is, in the anode 13 of the body 10 of a fuel cell, the reaction for which hydrogen serves as a hydrogen ion and an electron is performed, and the produced hydrogen ion combines with the water of the anode 13 neighborhood, will be in a hydration condition, and will move in the inside of an electrolyte membrane 11. For this reason, although water runs short near [ anode 13 ] an electrolyte membrane 11 if it remains as it is, this lack is supplied with the steam in the mixed gas of hydrogen gas and a steam. Consequently, an electrolyte membrane 11 will always be in a damp or wet condition, a hydrogen ion can move smoothly in the inside of an electrolyte membrane 11, and a cathode reaction is performed smoothly. In a cathode 12, the reaction which generates water by the hydrogen ion, the electron, and oxygen is performed. The steam in oxygen content gas and the mixed gas of a steam has achieved the duty which secures the damp or wet condition of an electrolyte membrane 11. [0042] As explained in full detail above, in the fuel cell generation-of-electricalenergy system 1 of this 1st example, the hydrogen gas supplied to a fuel cell is humidified with the hydrogen gas humidifier 20. With this hydrogen gas humidifier 20, since the catalytic-reaction layer 22 is formed in the front face of porous membrane 21, as shown in drawing 4, according to an operation of platinum 22a, the hydrogen gas which penetrated porous membrane 21 from the hydrogen gas-passageway 23p side, and reached the catalytic-reaction layer 22 reacts with the oxygen which is dissolving underwater, and serves as water here.

Thereby, it can protect from the hydrogen gas-passageway 23p side that gas reservoir is formed between porous membrane 21 and water with the hydrogen gas which flowed backwards to the water passage 24p side. In addition, since it is mixed with the water which exists in the water passage 24p side, no adverse effect gives the water reacted and generated.

[0043] Therefore, it can prevent that a humidification function falls by the gas reservoir, as a result lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of the body 10 of a fuel cell can be prevented.

[0044] The 2nd example of this invention is explained below. Drawing 5 is the mimetic diagram of the porous membrane 121 used for the hydrogen gas humidifier of the 2nd example. As shown in drawing 5, as compared with the hydrogen gas humidifier 20 of the 1st example, there is no hydrogen gas humidifier of 22 catalytic-reaction layer of this 2nd example, is changed to it, and it has silica particle 122b which supported platinum 122a as a catalyst inside porous membrane 121.

[0045] Said silica particle 122b is formed in the interior of porous membrane 121 as follows. First, platinum is supported on the front face of the silica particle which is inorganic packing, and subsequently, the film is formed using this inorganic packing and it changes into the condition that platinum was supported inside membranous. The amount of support of a platinum catalyst is 2 1cm of porous membrane. What is necessary is just to be 0.01mg by hit platinum weight. [0046] In addition, although silica powder is used for said inorganic packing like this example, it changes to this and titania powder and alumina powder can also

be used, and if it does not care about cost, zirconia powder, boron nitride powder, and alumimium nitride powder can also be used. Generally the approach of supporting a platinum catalyst on such a powder front face is performed widely, and detailed explanation is omitted here.

[0047] With the hydrogen gas humidifier of the 2nd example of such a configuration From silica particle 122b which supports platinum 122a which is a catalyst being prepared in the interior of porous membrane 121 As the hydrogen gas which is going to penetrate porous membrane 121 from a hydrogen gas-passageway side, and is going to reach a water passage side passes through the interior of porous membrane 121, according to an operation of platinum 122a, it reacts with the oxygen which is dissolving into the water of normal flow from a water passage side to a film passage side, and becomes water. Thereby, it can protect from the hydrogen gas-passageway 23p side that gas reservoir is formed between porous membrane 21 and water with the hydrogen gas which flowed backwards to the water passage 24p side like the 1st example. Therefore, it can prevent that a humidification function falls by the gas reservoir like the 1st example, as a result lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of the body 10 of a fuel cell can be prevented.

[0048] The 3rd example of this invention is explained below. Drawing 6 is the outline block diagram of the fuel cell generation-of-electrical-energy system 201 as this 3rd example. As compared with the fuel cell generation-of-electrical-energy system 1 of the 1st example, the point of having formed the holder 300 later mentioned to the configuration of the hydrogen gas humidifier 220 and the duct 50 which connects the hydrogen gas humidifier 20 to the common water tank 40 is different, and this fuel cell generation-of-electrical-energy system 201 is the same about other configurations, as shown in drawing 6. In addition, the same sign as the 1st example was attached to the same parts.

[0049] The hydrogen gas humidifier 220 of this example is equipped with the configuration except the catalytic-reaction layer 22, i.e., the configuration only whose porous membrane 21 was pinched with separators 23 and 24, in the

hydrogen gas humidifier 20 of the 1st example.

[0050] A holder 300 is explained below. It is the decomposition perspective view into which drawing 7 decomposed the perspective view of a holder 300 into, and drawing 8 decomposed the holder 300. As shown in both drawings, a holder 300 forms the membrane 303 which supported the platinum as a catalyst in the single-sided front face of the support screen 301,302 of two sheets piled-up [ each other ], and it puts these between the inside body 306 and the outside body 307, raising seal nature with the packing 304,305 of two sheets. And these are bound tight with a locknut 309 through the gasket 308 for locknuts. In addition, the breakthrough is prepared in the inside body 306 and the outside body 307, and a holder 300 serves to hold a membrane 303 in the middle of passage by such configuration.

[0051] A membrane 303 is the nonwoven fabric of polyester, is the thing of thickness 150 [mum] extent, and is equipped with the water flow nature of extent which does not check passage of water. Platinum is supported by this membrane 303 on the surface of one side (of course, both sides are sufficient). In addition, the amount of support of platinum 1 [cm2] of a membrane 303 Hits, and is 0.05 [mg] extent by platinum weight. In addition, a membrane 303 may be the nonwoven fabric of a polyethylene system besides a polyester system, a polypropylene system, a polyamide system, and a polysulfone system. [0052] The holder 300 of such a configuration is especially arranged in the duct 50 between booster pump 50P and the hydrogen gas humidifier 20 in this example between the ducts 50 which connect the hydrogen gas humidifier 20 to the common water tank 40.

[0053] Although the hydrogen gas supplied to a fuel cell is humidified with the hydrogen gas humidifier 220 in the fuel cell generation-of-electrical-energy system 201 of this 3rd example as explained in full detail above, hydrogen gas advances from a hydrogen gas-passageway side to a water passage side through porous membrane 21 in the case of this humidification. Although the hydrogen gas advances in the direction of the common water tank 40 via a duct

50 from the hydrogen gas humidifier 220 after that, by touching the platinum of the membrane 303 prepared in the holder 300 on that occasion, it reacts with the oxygen which is dissolving underwater and serves as water. Thereby, the hydrogen gas which advanced into the duct 50 is removable.

[0054] Conventionally, the hydrogen gas which advanced into such a duct worsens the flow of the water of the duct, or Although it advances into a common water tank, and mixes in the water passage of a hydrogen gas humidifier again, or it mixes in the water passage of an oxygen content gas humidifier from a common water tank and it is connected with lowering of the humidification function of both humidifiers on the other hand, in the fuel cell generation-of-electrical-energy system 201 of this example Since the hydrogen gas which advanced into the duct 50 is removable as mentioned above, lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of the body 10 of a fuel cell to be able to prevent lowering of the humidification function of the hydrogen gas humidifier 220 and the oxygen content gas humidifier 230, as a result for humidification to be made can be prevented.

[0055] In addition, in said 3rd example, it is good also as a configuration which formed the holder 300 in the manifold of the outlet side of water passage 24p of the hydrogen gas humidifier 220.

[0056] The 4th example of this invention is explained below. Drawing 9 is the outline block diagram of the hydrogen gas humidification system as this 4th example. As shown in drawing 9, it has this hydrogen gas humidification system 401 centering on the body 410 of a humidifier. The body 410 of a humidifier is constituted by the member 423,424 by which passage 423p of hydrogen gas is formed in one side, and it forms water passage 424p in another side on both sides of porous membrane 421 and this porous membrane 421.

[0057] As for water passage 424p which hydrogen gas-passageway 423p formed of a member 423 is piped from the refining machine in the middle of the duct 430 which results in the body of a fuel cell, and is formed of a member 424, an entrance side is connected with a water tank 450 through a booster pump 440,

and the outlet side is blockaded. Furthermore, the deflation duct 470 in which the control bulb 460 was formed is connected to this water passage 424p. In addition, arrangement of the body 410 of a humidifier is defined so that this outlet side may be located in the upper part to an entrance side.

[0058] Moreover, this hydrogen gas humidification system 401 is formed in from the body 410 of a humidifier of a duct 470 before the control bulb 460, and is equipped with the electronic control unit 490 connected in a sensor 480 as electrically [ as a sensor 480 and water ] as the water which detects the height of the oil level of water passage 424p.

[0059] An electronic control unit 490 consists of microcomputers equipped with CPU, well-known ROM, well-known RAM, etc., and at least water carries out closing motion control of the control bulb 460 according to the detecting signal from a sensor 480. In detail, the predetermined program is beforehand memorized by ROM of an electronic control unit 490, and, as for the electronic control unit 490, closing motion control of the control bulb 460 is performed according to the program.

[0060] The control bulb closing motion processing performed by CPU of an electronic control unit 490 is explained along with the flow chart of drawing 10. it is shown in drawing 10 -- as -- CPU -- first -- water level -- predetermined [ which the water level which incorporates the detecting signal of a sensor 480 (step 500), and is shown from the detecting signal defined beforehand ] -- it judges whether it is less than water level (step 510). here -- the water level -- predetermined -- if judged with it having been less than water level, as that by which the gas more than the specified quantity was stored in water passage 424p, a control signal will be sent to the control bulb 460, and the control bulb 460 will be controlled in the open condition (step 520).

[0061] on the other hand -- step 510 -- the water level -- predetermined -- when judged with having exceeded water level, step 520 is flown and the control bulb 460 is left the closed state. In this way, the processing shown by this routine is once finished.

[0062] By the hydrogen gas humidification system 401 constituted as mentioned above, if the amount of the hydrogen gas which advanced into the water passage 424p side from the hydrogen gas-passageway 423p side through porous membrane 421 reaches more than the specified quantity, the hydrogen gas which piled up in water passage 424p will be leaked from the deflation duct 470 by making the control bulb 460 into an open condition. In addition, although the graphic display was not carried out, these leaked gas is collected and is returned to a hydrogen gas system side.

[0063] Therefore, it can prevent forming gas reservoir between porous membrane 421 and water with the hydrogen gas which penetrated porous membrane 421 and advanced into the water passage 424p side from the hydrogen gas-passageway 423p side. Consequently, lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of the body of a fuel cell to be able to prevent that a humidification function falls by gas reservoir like the 1st example, as a result for humidification to be made with this hydrogen gas humidifier 410 can be prevented.

[0064] In addition, although considered as the configuration which humidifies the hydrogen gas supplied to the anode of a fuel cell as a hydrogen gas humidification system in this 4th example, it is good also as a configuration which humidifies the oxygen content gas which changes to this and is supplied to the cathode of a fuel cell. That is, it considers as the configuration which changes to hydrogen gas at gas-passageway 423p, and passes oxygen content gas. By this configuration as well as the 4th example, it can prevent that a humidification function falls by gas reservoir.

[0065] It changes to the example mentioned above and explains most briefly that gas reservoir is formed between porous membrane and water passage below about the configuration to prevent. The block diagram of <u>drawing 11</u> shows the configuration. As shown in <u>drawing 11</u>, this hydrogen gas humidifier 600 is arranged so that water passage 624p may become an upside to hydrogen gaspassageway 623p, after having the separator 623,624 which forms the passage

623p and 624p of hydrogen gas and water, pinching porous membrane 621 and this porous membrane 621 from both sides.

[0066] The example which is not desirable was shown in <u>drawing 12</u>. As shown in this <u>drawing 12</u>, when water passage comes to the bottom to a hydrogen gas passageway, the gas which passed porous membrane from the hydrogen gas-passageway side, and advanced into the water passage side piles up between water passage and porous membrane (gas piles up in G among drawing), and, for this reason, there is a possibility that it may become impossible for water to touch porous membrane, and an internal humidification function may stop working as a result.

[0067] on the other hand, from being arranged in this example, so that water passage 624p may become an upside to hydrogen gas-passageway 623p The gas which passed porous membrane 621 from the hydrogen gas-passageway 623p side, and advanced into the water passage 624p side collects on a water passage 624p upside (a porous membrane 621 side, opposite side), and the gas does not pile up between water passage 624p and porous membrane 621. For this reason, lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of a fuel cell to be able to prevent lowering of the humidification function resulting from that gas, as a result for humidification to be made can be prevented.

[0068] Although the example of this invention was explained above, things of this invention which can be carried out in the mode which becomes various within limits which do not deviate from the summary of this invention, such as a configuration which is not limited to such an example at all, and changed porous membrane to the film of a BORIORE fin system, for example, was used as films, such as a cellulose type, a polyamide system, a polysulfone system, and a polypropylene system, are natural.

[0069]

[Effect of the Invention] As explained above, with the humidification equipment of a fuel cell according to claim 1, the hydrogen gas which penetrated porous membrane and appeared in the passage side of water according to the catalyst

prepared at least in one side of the front face by the side of the interior of porous membrane or the passage of water can be changed to water. For this reason, lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of a fuel cell to be able to prevent lowering of the humidification function resulting from that hydrogen gas, as a result for humidification to be made can be prevented.

[0070] With the humidification equipment of a fuel cell according to claim 2, the hydrogen gas which penetrated porous membrane and advanced into the passage side of water according to the catalyst arranged all over the passage of water can be changed to water. For this reason, the hydrogen gas which advanced into the passage side of water is removable. Therefore, lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of a fuel cell to be able to prevent lowering of the humidification function resulting from the hydrogen gas, as a result for humidification to be made can be prevented.

[0071] With the humidification equipment of a fuel cell according to claim 3, if the capacity which penetrated porous membrane and advanced all over the reservoir way of water increases, it can exhaust outside. For this reason, lowering of the generation-of-electrical-energy capacity of a fuel cell to be able to prevent lowering of the humidification function resulting from that gas, as a result for humidification to be made can be prevented.

#### **DESCRIPTION OF DRAWINGS**

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline block diagram of the generation-of-electrical-energy system 1 of the polymer electrolyte fuel cell as the 1st example equipped with the humidification equipment of the fuel cell of this invention.

[Drawing 2] It is structural drawing of the cell cel of the body of a fuel cell.

[Drawing 3] It is structural drawing of the hydrogen gas humidifier 20.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram of the catalytic-reaction layer 22 circumference.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram of the porous membrane 121 used for the hydrogen gas humidifier of the 2nd example.

[Drawing 6] It is the outline block diagram of the fuel cell generation-of-electrical-energy system 201 as the 3rd example.

[Drawing 7] It is the perspective view of the holder 300 used in the 3rd example.

[Drawing 8] It is the decomposition perspective view of a holder 300.

[Drawing 9] It is the outline block diagram of the hydrogen gas humidification system as the 4th example.

[Drawing 10] It is the flow chart which shows the control bulb closing motion processing performed with an electronic control unit 490.

[Drawing 11] It is structural drawing of the hydrogen gas humidifier 600 of other examples.

[Drawing 12] It is structural drawing of the example of a comparison which is not desirable.

[Description of Notations]

- 1 -- Fuel cell generation-of-electrical-energy system
- 10 -- Body of a fuel cell
- 10a -- Cooling section
- 10b -- Anode side stream way inlet port
- 10c -- Cathode side stream way inlet port
- 11 -- Electrolyte membrane
- 12 -- Cathode
- 13 -- Anode
- 14 -- Separator
- 14p -- Oxygen gas passage
- 15 -- Separator
- 15p -- Hydrogen gas passageway
- 16 17 -- Collecting electrode plate

- 20 -- Hydrogen gas humidifier
- 21 -- Porous membrane
- 22 -- Catalytic-reaction layer
- 22a -- Platinum
- 22b -- Carbon particle
- 23 -- Separator
- 23p -- Hydrogen gas passageway
- 24 -- Separator
- 24p -- Water passage
- 25 26 -- O ring
- 27 28 -- Seal member
- 30 -- Oxygen content gas humidifier
- 40 -- Common water tank
- 50 -- Duct
- 50P -- Booster pump
- 60 -- Duct
- 60P -- Booster pump
- 70 -- Duct
- 70P -- Booster pump
- 80 90 -- Duct
- 121 -- Porous membrane
- 122a -- Platinum
- 122b -- Silica particle
- 201 -- Fuel cell generation-of-electrical-energy system
- 220 -- Hydrogen gas humidifier
- 230 -- Oxygen content gas humidifier
- 300 -- Holder
- 301,302 -- Support screen
- 303 -- Membrane
- 304,305 -- Packing

- 306 -- Inside body
- 307 -- Outside body
- 308 -- Gasket for locknuts
- 309 -- Locknut
- 401 -- Hydrogen gas humidification system
- 410 -- Body of a humidifier
- 410 -- Hydrogen gas humidifier
- 421 -- Porous membrane
- 423,424 -- Member
- 423p -- Hydrogen gas passageway
- 424p -- Water passage
- 430 -- Duct
- 440 -- Booster pump
- 450 -- Water tank
- 460 -- Control bulb
- 470 -- Duct
- 480 -- At least water is a sensor.
- 490 -- Electronic control unit
- 600 -- Hydrogen gas humidifier
- 621 -- Porous membrane
- 623,624 -- Separator
- 623p -- Hydrogen gas passageway
- 624p -- Water passage

## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-138705

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

微別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H01M 8/04 8/10

K

9444-4K

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平6-302831

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

(22)出願日

平成6年(1994)11月10日

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 河津 成之

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

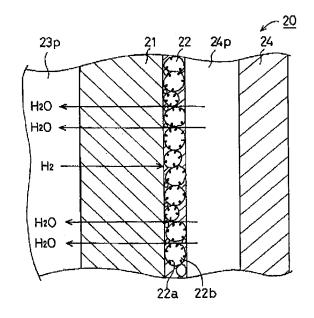
(74)代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

#### (54) 【発明の名称】 燃料電池の加湿装置

### (57)【要約】

【目的】 多孔質膜を介してガス流路側から水流路側に 進入する水素ガスに起因して加湿機能が低下するのを防 いで、燃料電池の発電能力の低下を防止する。

【構成】 水素ガス加湿器20は、多孔質膜21と、そ の片側表面に設けられた触媒反応層22と、両者21, 22を両側から挟みつつ水素ガス及び水の流路23p, 24pを形成するセパレータ24とにより構成されてい る。触媒反応層22は、白金22aを担持したカーボン 粒子22bを多孔質膜21の片側表面に分散付着させた ものである。水流路24pを流れる水の圧力と水素ガス 流路23pを流れる水素ガスの圧力との差に応じて、水 流路24p中の水が多孔質膜21及びび触媒反応層22 を透過する。一方、水素ガス流路23p側から多孔質膜 21を透過して触媒反応層22に水素ガスが逆流する が、この水素ガスは、白金22aの作用により、水中に 溶解している酸素と反応して水となり、消滅する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池の電極に供給する燃料ガスを加 湿する加湿装置であって、

水の流路と前記燃料ガスの流路とに接し、該水と該燃料ガスとの圧力差に応じて該水を透過する多孔質膜を備えるとともに、

前記多孔質膜の内部または前記水の流路側の表面の少な くとも一方に触媒を設けた燃料電池の加湿装置。

【請求項2】 燃料電池の電極に供給する燃料ガスを加湿する加湿装置であって、

水の流路と前記燃料ガスの流路とに接し、該水と該燃料 ガスとの圧力差に応じて該水を透過する多孔質膜を備え るとともに、

通水性を有し、かつ、触媒を担持する支持体を、前記水 の流路中に設けた燃料電池の加湿装置。

【請求項3】 燃料電池の電極に供給する材料ガスを加 湿する加湿装置であって、

水を貯える貯留路と前記材料ガスの流路とに接し、該水 と該材料ガスとの圧力差に応じて該水を透過する多孔質 聴と

前記水の貯留路中に滞留するガスの量を検出するガス量 検出手段と、

前記滞留したガスを前記貯留路から排気するガス抜き通 路と、

該ガス抜き通路を開閉する開閉弁と、

前記ガス量検出手段で検出されたガス量に応じて前記開 閉弁を開閉制御する制御手段とを備えた燃料電池の加湿 装置。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池の電極に供給する燃料ガスを加湿する燃料電池の加湿装置に関する。

【従来の技術】燃料電池の一つである固体高分子型燃料電池では、次式に示すように、アノードでは水素ガスを水素イオンと電子にする反応が、カソードでは酸素ガスと水素イオンおよび電子から水を生成する反応が行なわれる。

【0003】アノード反応: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ カソード反応: $2 H^+ + 2 e^- + (1/2) O_2 \rightarrow H_2 O$ 【0004】アノードで発生した水素イオンは、水和状態 ( $H^+ \cdot x H_2 O$ )となって電解質膜中をカソードに移動する。このため、電解質膜のアノード側表面付近では、水が不足する状態となり、上述の反応を連続して行なうには、この不足する水を補給する必要がある。固体高分子型燃料電池に用いられる電解質膜は、湿潤状態で良好な電気伝導性を有するが、含水率が低下すると、電解質膜の電気抵抗が大きくなって電解質として十分に機能しなくなり、場合によっては、電極反応を停止させてしまう。

【0005】この水の補給は、燃料ガスを加湿することにより行なうのが一般的である。燃料ガスを加湿する装置としては、燃料ガスをバブリングして加湿する装置がよく知られている。ところが、例えば電気自動車に搭載された燃料電池スタックへこのバブリング加湿装置を用いようとすると、大容積のバブラーを用意し、電気ヒータで加熱しなければならず、容積、消費エネルギーの点で現実的とは言いがたい。

【0006】そこで、他の加湿装置として、四フッ化エチレン樹脂製の多孔質膜を介して燃料ガスを加湿する装置(例えば、特開平3-269958号公報)が提案されている。これは、水とガスを多孔質膜をはさんで流し、水の圧力をガスの圧力よりも高くすることにより、圧力差によって、多孔質膜を介して水をガス側に透過させて、しかも、その多孔質膜の表面で水を気化することにより、ガスを加湿しようとするものである。

【0007】 こうした多孔質膜を用いた加湿装置は、固体高分子型燃料電池スタックの内部に組み込んだり、固体高分子型燃料電池スタックの外側に一体として組み付けたりすることが可能であり、加湿部をコンパクト化することができ、さらには、燃料電池の反応に伴う発熱を水の気化の為の熱として使うことができるので、電気ヒータのような加熱手段を必要とせず、消費エネルギーの点でも優れている。

#### [8000]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この加湿装置では、多孔質膜を介して水がガス側に透過するばかりでなく、ガスが多孔質膜を介して水側に逆流する現象が生じる。実際、水の圧力がガスの圧力よりかなり大きい場合には、その逆流はほとんど発生しないが、水の圧力とガスの圧力との差圧△Pが小さくなると、その逆流は大きなものとなる。

【0009】これに対して、多孔質膜は、薄く強度の低いものであることから、大きな圧力がかかると破損し易いという性質があり、この性質を考え合わせると、多孔質膜を介してガスが水側に逆流することはある程度容認せざるを得ない。

【0010】ガスが水側に漏れ出ると、多孔質膜と水との間にガスの層が生じ、加湿機能を低下させる問題や、水の流路にガスが混入して水の流れを悪化させる問題が生じた。これらの問題は、延いては、その加湿ガスが供給される燃料電池の発電能力を低下させるに至った。

【0011】 この発明の燃料電池の加湿装置は、これら問題に鑑みてなされたもので、加湿機能の低下や、水の流路の流れの悪化を防ぎ、延いては燃料電池の発電能力の低下を防止することを目的としている。

#### [0012]

【課題を解決するための手段】このような目的を達成すべく、前記課題を解決するための手段として、以下に示す構成をとった。

【0013】即ち、本発明の第1の燃料電池の加湿装置は、燃料電池の電極に供給する燃料ガスを加湿する加湿装置であって、水の流路と前記燃料ガスの流路とに接し、該水と該燃料ガスとの圧力差に応じて該水を透過する多孔質膜を備えるとともに、前記多孔質膜の内部または前記水の流路側の表面の少なくとも一方に触媒を設けたことを、要旨としている。

【0014】本発明の第2の燃料電池の加湿装置は、燃料電池の電極に供給する燃料ガスを加湿する加湿装置であって、水の流路と前記燃料ガスの流路とに接し、該水と該燃料ガスとの圧力差に応じて該水を透過する多孔質膜を備えるとともに、通水性を有し、かつ、触媒を担持する支持体を、前記水の流路中に設けたことを、要旨としている。

【0015】 ここで、燃料ガスとは、燃料電池のアノード電極に供給する水素ガスもしくは水素含有ガスである。

【0016】本発明の第3の燃料電池の加湿装置は、燃料電池の電極に供給する材料ガスを加湿する加湿装置であって、水を貯える貯留路と前記材料ガスの流路とに接し、該水と該材料ガスとの圧力差に応じて該水を透過する多孔質膜と、前記水の貯留路中に滞留するガスの量を検出するガス量検出手段と、前記滞留したガスを前記貯留路から排気するガス抜き通路と、該ガス抜き通路を開閉する開閉弁と、前記ガス量検出手段で検出されたガス量に応じて前記開閉弁を開閉制御する制御手段とを備えたことを、要旨としている。

【0017】 ここで、材料ガスとは、燃料電池のアノード電極に供給する水素ガスもしくは水素含有ガスであってもよく、あるいは、カソード電極に供給する酸素含有ガスであってもよい。

#### [0018]

【作用】以上のように構成された本発明の第1の燃料電池の加湿装置によれば、多孔質膜を透過して水の流路側に現われた燃料ガス中の水素が、多孔質膜の内部または前記水の流路側の表面の少なくとも一方に設けた触媒と接することにより、水中に溶解している酸素と前記水素とが反応して水となる。これにより、多孔質膜と水との間にガス層を形成することがない。

【0019】なお、前記反応に寄与する水は、触媒が多 孔質膜の水流路側の表面に設けられている場合、その水 流路中の水であり、触媒が多孔質膜の内部に設けられて いる場合には、水の流路側から燃料ガス側へ移動中の多 孔質内の水である。

【0020】本発明の第2の燃料電池の加湿装置によれば、多孔質膜を透過して水の流路側に進入した水素ガスが、水の流路中に設けた支持体に担持させた触媒と接することにより、水中に溶解している酸素と前記水素とが反応して水となる。これにより、水の流路側に進入した水素ガスを除去する。

【0021】本発明の第3の燃料電池の加湿装置によれば、ガス量検出手段で検出した水の貯留路中に滞留するガス量に応じて、制御手段によりガス抜き通路の開閉弁を開閉制御する。これにより、多孔質膜を透過して水の貯留路中に進入した材料ガスをガス抜き通路から逃す。【0022】

【実施例】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。

【0023】図1は、本発明の燃料電池の加湿装置を備えた第1実施例としての固体高分子型燃料電池の発電システム1の概略構成図である。この燃料電池発電システム1は、複数の電池セルからなる燃料電池本体10と、水素ガスを加湿する水素ガス加湿器20と、酸素含有ガス(空気)を加湿する酸素含有ガス加湿器30と、水を貯える共用水タンク40とを備える。

【0024】共用水タンク40は、管路50,加圧ポンプ50Pを介して水素ガス加湿器20と接続され、管路60,加圧ポンプ60Pを介して酸素含有ガス加湿器30と接続され、さらに、管路70,加圧ポンプ70Pを介して燃料電池本体10の冷却部10aと接続されている。したがって、共用水タンク40から水素ガス加湿器20,酸素含有ガス加湿器30および冷却部10aに水が供給される。

【0025】水素ガス加湿器20は、管路80を介して燃料電池本体10のアノード側流路(後述する水素ガス流路15p)の入口10bと接続され、酸素含有ガス加湿器30は、管路90を介して燃料電池本体10のカソード側流路(後述する酸素ガス流路14p)の入口10cに接続されている。したがって、水素ガス加湿器20で加湿された水素ガスは燃料電池本体10のアノード側流路に、酸素含有ガス加湿器30で加湿された酸素含有ガスは燃料電池本体10のカソード側流路に送られる。なお、図中、10dはアノード側流路出口であり、10eはカソード側流路出口である。

【0026】燃料電池本体10の構成について次に説明する。ここでは、簡単なため燃料電池本体10が一つの電池セルから構成されている場合についてまず説明する。図2の構造図に示すように、電池セルは、電解質膜11と、この電解質膜11を両側から挟んでサンドイッチ構造とするガス拡散電極としてのカソード12およびアノード13と、このサンドイッチ構造を両側から挟みつつカソード12およびアノード13とで酸素含有ガスおよび燃料ガスの流路を形成するセパレータ14,15と、セパレータ14,15の外側に配置されカソード12およびアノード13の集電極となる集電板16,17とにより構成されている。

【0027】電解質膜11は、高分子材料、例えばフッ 素系樹脂により形成されたイオン交換膜であり、湿潤状 態で良好な電気電導性を示す。カソード12およびアノ ード13は、炭素繊維からなる糸で織成したカーボンクロスにより形成されており、このカーボンクロスには、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金等を担持したカーボン粉がクロスの隙間に練り込まれている。

【0028】セパレータ14,15は、ち密質のカーボンプレートにより形成されている。カソード12側のセパレータ14は、カソード12の表面とで材料ガスである酸素含有ガスの流路をなすと共にカソード12で生成する水の集水路をなす酸素ガス流路14pを形成する。また、アノード13側のセパレータ15は、アノード13の表面とで燃料ガスである水素ガスと水蒸気との混合ガスの流路をなす水素ガス流路15pを形成する。集電板16,17は、銅(Cu)により形成されている。

【0029】これが単セルの基本的な構成であり、実際には、セパレータ14,カソード12,電解質膜11,アノード13,セパレータ15をこの順に複数組積層して、その外側に集電板16,17を配置することにより、燃料電池本体10は構成されている。

【0030】水素ガス加湿器20の構成について次に説明する。水素ガス加湿器20は、図3の構造図に示すように、多孔質膜21と、この多孔質膜21の片側表面に設けられた触媒反応層22と、多孔質膜21および触媒反応層22を両側から挟みつつ水素ガスおよび水の流路23p,24pを形成するセパレータ23,24とにより構成されている。なお、触媒反応層22は水の流路24pを形成するセパレータ24側に位置している。

【0031】多孔質膜21は、ポリオレフィン系の多孔質のフィルムであって、空孔率が50[%]以上で、平均孔径が0.05[ $\mu$ m]程度のものである。この多孔質膜21は、フィルムを境とした両側の圧力差に応じて水を透過するものである。多孔質膜21は、例えば、旭化成工業から商品名「ハイポア1000」として入手することができる。

【0032】触媒反応層22は、図4に示すように、触媒としての白金22aを担持したカーボン粒子22bを多孔質膜21の片側表面に分散付着させたものであり、次のようにして多孔質膜21上に接着される。

【0033】まず、前記カーボン粒子22bを適当な溶媒中に分散させて、分散溶液を作り、次いで、多孔質膜21を加圧ろ過用ホルダにセットして、その分散溶液を加圧ろ過する。この結果、溶媒のみは多孔質膜21を通過し、前記カーボン粒子22bが多孔質膜表面に残留する。続いて、この状態の多孔質膜21の表面に、プロトン導電性固体電解質の溶液(例えば米国アルドリッチ社から販売されているナフィオン5%溶液)を少量摘下したうえで、ホットプレスする。この結果、プロトン等で固体電解質の溶液が固化する過程で、いわば接着剤のような役目を果たしながら、前記カーボン粒子22bは多孔質膜21表面に固着される。なお、このプロトン導

電性固体電解質は水も水素も、酸素も通過させるので、 たとえ、カーボン粒子22bの表面が、プロトン導電性 固体電解質で覆われたとしても問題ない。

【0034】白金22aを担持したカーボン粒子22b は次のような方法で作成されている。塩化白金酸水溶液 とチオ硫酸ナトリウムを混合して、亜硫酸白金錯体の水 溶液を得る。この水溶液を攪拌しながら、過酸化水素水 を摘下して、水溶液中にコロイド状の白金粒子を析出さ せる。次に担体となるカーボンブラック〔例えばVul can XC-72 (米国のCABOT社の商標)やデ ンカブラック(電気化学工業株式会社の商標)〕を添加 しながら、攪拌し、カーボンブラックの表面にコロイド 状の白金粒子を付着させる。次に溶液を吸引ろ過または 加圧ろ過して白金粒子が付着したカーボンブラックを分 離した後、脱イオン水で繰り返し洗浄した後、室温で完 全に乾燥させる。次に、凝集したカーボンブラックを粉 砕器で粉砕した後、水素還元雰囲気中で、250℃~3 50℃で2時間程度加熱することにより、カーボンブラ ック上の白金を還元するとともに、残留していた塩素を 完全に除去して、白金触媒が完成する。

【0035】なお、この実施例では、白金触媒の担持量は、多孔質膜1cm²当たり、白金重量で0.01mgとなっている。この白金重量はガスが多孔質膜21を介して水側に逆流しやすい場合には(つまり水の圧力とガス圧力との差圧△Pが小さいほど)多くする。また、同じ差圧であれば、単位面積当たりの加湿費の多い多孔質膜を用いる場合は白金重量を多くする。つまり、それぞれの加湿装置の構成条件、運転条件に応じて白金重量の最適値を決めればよい。また、実施例では、触媒として白金を用いていたが、これに換えて、白金と他の金属からなる合金を用いた構成としても構わない。さらに、実施例では、担持体として、カーボン粉を用いていたが、これに換えて、シリカ粉、チタニア粉、アルミナ粉などを用いた構成としても構わない。

【0036】セパレータ23,24は、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質のカーボンプレートにより形成されている。セパレータ23,24の多孔質膜21側の表面には、平行に配列された複数の凸部が設けられており、複数の凸部と多孔質膜21とで複数の水素ガス流路23pおよび水流路24pを形成する。また、セパレータ23,24と多孔質膜21とは、Oリング25,26によりシールされており、また、多孔質膜21の長手方向の両側はシール部材27,28によりシールされている。

【0037】なお、実施例ではセパレータ23をガス不透過カーボンにより形成したが、水素ガスに侵されない材質かつ熱伝導性に優れている材質であれば如何なる材質により形成しても構わない。また、セパレータ24は水に対して安定な材質でかつ熱伝導性に優れている材質であれば如何なる材質により形成しても構わない。

【0038】こうして構成された水素ガス加湿器20の水素ガス流路23pの入口は、図示しない改質器と接続されており、その水素ガス流路23pの出口は、前述した管路(燃料電池本体10のアノード側流路入口10bに至る管路)80と接続されている。また、水素ガス加湿器20の水流路24pの入口は、共用水タンク40に至る管路50と接続されており、その水流路24pの出口は、閉塞されている。この結果、水流路24pの出口は、閉塞されている。この結果、水流路24pの出口は、閉塞されている。この結果、水流路24pの出力との差に応じて、図4に示すように、水流路24p中の水が多孔質膜21および触媒反応層22を透過した水は、多孔質膜21の表面で気化して水素ガス流路23pを流れる水素ガスを加湿する。

【0039】酸素含有ガス加湿器30は、前述した水素ガス加湿器20から触媒反応層22を除いた構成、即ち、電解質膜をセパレータで挟んだ構成であり、ここでは、詳しい説明は省略する。この酸素含有ガス加湿器30により、水側の圧力と酸素含有ガス側の圧力との差に応じて水が多孔質膜121を透過する。この透過した水は、その多孔質膜表面で気化して酸素含有ガスを加湿する。

【0040】 こうして構成された燃料電池発電システム 1は、上述した化学反応により化学エネルギを直接電気 エネルギに変換するが、水素ガス加湿器20および酸素 含有ガス加湿器30で加湿された水素ガスおよび酸素含 有ガスにより、この化学反応がスムーズに行なわれている。

【0041】すなわち、燃料電池本体10のアノード13では、水素が水素イオンと電子となる反応が行なわれ、生じた水素イオンが、アノード13付近の水と結合して水和状態となって電解質膜11内を移動する。このため、そのままでは電解質膜11のアノード13付近で水が不足するが、この不足は、水素ガスと水蒸気との混合ガス中の水蒸気により補給される。この結果、電解質膜11は常に湿潤状態となり、水素イオンは電解質膜11内をスムーズに移動することができ、陰極反応がスムーズに行なわれる。カソード12では、水素イオンと電子と酸素とにより水を生成する反応が行なわれる。酸素含有ガスと水蒸気の混合ガス中の水蒸気は、電解質膜11の湿潤状態を確保する役目を果たしている。

【0042】以上詳述したように、この第1実施例の燃料電池発電システム1では、燃料電池に供給する水素ガスを水素ガス加湿器20で加湿している。この水素ガス加湿器20では、多孔質膜21の表面に触媒反応層22が設けられていることから、図4に示すように、水素ガス流路23p側から多孔質膜21を透過して触媒反応層22に達した水素ガスは、ここで白金22aの作用により、水中に溶解している酸素と反応して水となる。これにより、水素ガス流路23p側から水流路24p側に逆流した水素ガスにより多孔質膜21と水との間にガス層

が形成されるということを防ぐことができる。なお、反応して生成された水は、水流路24p側に存在している水と混合されることから何の悪影響も与えない。

【0043】したがって、そのガス層により加湿機能が低下するのを防止することができ、延いては、燃料電池本体10の発電能力の低下を防止することができる。

【0044】本発明の第2実施例について次に説明する。図5は、第2実施例の水素ガス加湿器に用いられる多孔質膜121の模式図である。図5に示すように、この第2実施例の水素ガス加湿器は、第1実施例の水素ガス加湿器20と比較して、触媒反応層22がなく、それに換えて、多孔質膜121の内部に、触媒としての白金122aを担持したシリカ粒子122bを有するものである。

【0045】前記シリカ粒子122bは多孔質膜121の内部に次のようにして形成される。まず、無機充填物であるシリカ粒子の表面に白金を担持し、次いで、この無機充填物を用いて、膜を成膜し、膜の内部に白金が担持された状態にする。白金触媒の担持量は多孔質膜1cm<sup>2</sup> あたり白金重量で0.01mgとすればよい。

【0046】なお、前記無機充填物には、この実施例のようにシリカ粉が使われているが、これに換えて、チタニア粉や、アルミナ粉も使えるし、コストを気にしないのであれば、ジルコニア粉や窒化ホウ素粉や窒化アルミニウム粉を使うこともできる。こうした粉末表面に白金触媒を担持する方法は、広く一般に行なわれており、ここでは詳しい説明は省略する。

【0047】こうした構成の第2実施例の水素ガス加湿器では、触媒である白金122aを担持するシリカ粒子122bが多孔質膜121の内部に設けられていることから、水素ガス流路側から多孔質膜121を透過して水流路側に到達しようとする水素ガスは、多孔質膜121の内部を通過する途中で、白金122aの作用により、水流路側から膜流路側に至る正常の流れの水の中に溶解している酸素と反応して水になる。これにより、第1実施例と同様に、水素ガス流路23p側から水流路24p側に逆流した水素ガスにより多孔質膜21と水との間にガス層が形成されるということを防ぐことができる。したがって、第1実施例と同様に、そのガス層により加湿機能が低下するのを防止することができ、延いては、燃料電池本体10の発電能力の低下を防止することができる。

【0048】本発明の第3実施例について次に説明する。図6は、この第3実施例としての燃料電池発電システム201の概略構成図である。この燃料電池発電システム201は、第1実施例の燃料電池発電システム1と比較して、図6に示すように、水素ガス加湿器220の構成と、共用水タンク40と水素ガス加湿器20を結ぶ管路50に後述するホルダ300を設けた点が相違し、その他の構成については同一である。なお、同一のパー

ツには第1実施例と同じ符号を付けた。

【0049】この実施例の水素ガス加湿器220は、第1実施例の水素ガス加湿器20において触媒反応層22を除いた構成、即ち、多孔質膜21だけをセパレータ23,24により挟んだ構成を備える。

【0050】ホルダ300について次に説明する。図7はホルダ300の斜視図、図8はホルダ300を分解した分解斜視図である。両図に示すように、ホルダ300は、互いに重ねた2枚のサポートスクリーン301,302の片側表面に、触媒としての白金を担持した膜体303を設け、これらを、2枚のパッキング304,305によりシール性を高めつつ内側ボディ306と外側ボディ307との間に挟み込む。そして、これらをロックナット用ガスケット308を介してロックナット309により締め付けたものである。なお、内側ボディ306および外側ボディ307には貫通孔が設けられており、こうした構成により、ホルダ300は流路の途中に膜体303を保持する働きをする。

【0051】 膜体 303は、ポリエステルの不織布であり、厚さ  $150[\mu m]$  程度のものであり、水の通過を阻害しない程度の通水性を備える。この膜体 303には、片側の表面(勿論、両側でも構わない)に白金が担持されている。なお、白金の担持量は、膜体 303の  $1[cm^2]$  あたり、白金重量で 0.05[mg] 程度である。なお膜体 303はポリエステル系のほか、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリアミド系、ポリスルホン系の不織布であってもよい。

【0052】こうした構成のホルダ300は、共用水タンク40と水素ガス加湿器20を結ぶ管路50の間、特にこの実施例では、加圧ポンプ50Pと水素ガス加湿器20との間の管路50に配設されている。

【0053】以上詳述したように、この第3実施例の燃料電池発電システム201では、燃料電池に供給する水素ガスを水素ガス加湿器220で加湿しているが、この加湿の際、多孔質膜21を介して水素ガス流路側から水流路側へ水素ガスが進入する。その水素ガスは、その後、水素ガス加湿器220から管路50を経由して共用水タンク40の方向に進むが、その際にホルダ300に設けられた膜体303の白金と接することにより、水中に溶解している酸素と反応して水となる。これにより、管路50に進入した水素ガスを除去することができる。

【0054】従来、そうした管路に進入した水素ガスは、その管路の水の流れを悪化させたり、共用水タンクに進入して共用水タンクから、再び水素ガス加湿器の水流路に混入したり、あるいは、酸素含有ガス加湿器の水流路に混入したりして、両加湿器の加湿機能の低下に結びつくが、これに対して、この実施例の燃料電池発電システム201では、前述したように管路50に進入した水素ガスを除去することができることから、水素ガス加湿器220および酸素含有ガス加湿器230の加湿機能

の低下を防止することができ、延いては、加湿がなされる燃料電池本体 1 0 の発電能力の低下を防止することができる。

【0055】なお、前記第3実施例において、ホルダ300を、水素ガス加湿器220の水流路24pの出口側の集合管に設けた構成としてもよい。

【0056】本発明の第4実施例について次に説明する。図9は、この第4実施例としての水素ガス加湿システムの概略構成図である。図9に示すように、この水素ガス加湿システム401は、加湿器本体410を中心に備える。加湿器本体410は、多孔質膜421と、この多孔質膜421を挟んで一方に水素ガスの流路423pを、他方に水流路424pを形成する部材423,424とにより構成されている。

【0057】部材423により形成される水素ガス流路423 pは、改質器から燃料電池本体に至る管路430の途中に配管されており、また、部材424により形成される水流路424 pは、入口側が、加圧ポンプ440を介して水タンク450と接続され、出口側は閉塞されている。さらに、この水流路424 pには制御バルブ460の設けられたガス抜き管路470が接続されている。なお、この出口側が入口側に対して上部に位置するように、加湿器本体410の配置が定められている。

【0058】また、この水素ガス加湿システム401は、管路470の加湿器本体410から制御バルブ460までの間に設けられ、水流路424pの液面の高さを検出する水位センサ480と、水位センサ480に電気的に接続される電子制御ユニット490とを備える。

【0059】電子制御ユニット490は、周知のCPU、ROM、RAM等を備えたマイクロコンピュータから構成され、水位センサ480からの検出信号に応じて制御バルブ460を開閉制御する。詳しくは、電子制御ユニット490のROMには所定のプログラムが予め記憶されており、そのプログラムに従って電子制御ユニット490は制御バルブ460の開閉制御を行なっている。

【0060】電子制御ユニット490のCPUにより実行される制御バルブ開閉処理について、図10のフローチャートに沿って説明する。図10に示すように、CPUは、まず、水位センサ480の検出信号を取り込み(ステップ500)、その検出信号から示される水位が予め定めた所定水位を下回っているか否かを判定する(ステップ510)。ここで、その水位が所定水位を下回ったと判定されると、水流路424pには所定量以上のガスが貯えられたものとして、制御バルブ460に制御信号を送って制御バルブ460を開状態に制御する(ステップ520)。

【0061】一方、ステップ510でその水位が所定水位を上回っていると判定されたときには、ステップ520を飛ばして、制御バルブ460を閉状態のままにして

おく。こうしてこのルーチンで示す処理を一旦終える。 【0062】以上のように構成された水素ガス加湿システム401では、多孔質膜421を介して水素ガス流路423p側から水流路424p側に進入した水素ガスの量が所定量以上に達すると、制御バルブ460を開状態とすることで、水流路424pに滞留した水素ガスをガス抜き管路470からリークしている。なお、図示はしなかったが、このリークしたガスは集めて水素ガス系統側に戻される。

【0063】したがって、多孔質膜421を透過して水素ガス流路423p側から水流路424p側に進入した水素ガスにより多孔質膜421と水との間にガス層が形成されるということを防ぐことができる、この結果、第1実施例と同様に、ガス層により加湿機能が低下するのを防止することができ、延いては、この水素ガス加湿器410で加湿がなされる燃料電池本体の発電能力の低下を防止することができる。

【0064】なお、この第4実施例では、水素ガス加湿システムとして、燃料電池のアノードに供給する水素ガスを加湿する構成としていたが、これに換えて、燃料電池のカソードに供給する酸素含有ガスを加湿する構成としてもよい。即ち、ガス流路423pには水素ガスに換えて酸素含有ガスを流す構成とする。この構成によっても、第4実施例と同様に、ガス層により加湿機能が低下するのを防止することができる。

【0065】前述した実施例に換えて、最も簡単に、多孔質膜と水流路との間にガス層が形成されるのを防ぐ構成について次に説明する。その構成を示すのが図11の構成図である。図11に示すように、この水素ガス加湿器600は、多孔質膜621と、この多孔質膜621を両側から挟みつつ水素ガスおよび水の流路623p,624とを備えた上で、水流路624pが水素ガス流路623pに対して上側となるように配置されている。

【0066】図12には望ましくない例を示した。この図12に示すように、水流路が水素ガス流路に対して下側に来ると、水素ガス流路側から多孔質膜を通過して水流路側に進入したガスが水流路と多孔質膜の間に滞留し(図中、Gにガスが滞留)、この為、水が多孔質膜に触れることが出来なくなり、結果として、内部加湿機能が働かなくなる恐れがある。

【0067】これに対して、この実施例では、水流路624pが水素ガス流路623pに対して上側となるように配置されていることから、水素ガス流路623p側から多孔質膜621を通過して水流路624p側に進入したガスは、水流路624pの上側(多孔質膜621と反対の側)に溜まり、そのガスが水流路624pと多孔質膜621の間に滞留することがない。このため、そのガスに起因する加湿機能の低下を防止することができ、延いては、加湿がなされる燃料電池の発電能力の低下を防

止することができる。

【0068】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、例えば、多孔質膜を、ボリオレフィン系のフィルムに換えてセルロース系、ポリアミド系、ポリスルホン系、ポリプロピレン系等のフィルムとした構成等、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

#### [0069]

【発明の効果】以上説明したように請求項1記載の燃料電池の加湿装置では、多孔質膜の内部または水の流路側の表面の少なくとも一方に設けた触媒により、多孔質膜を透過して水の流路側に現われた水素ガスを水に変化させることができる。このため、その水素ガスに起因する加湿機能の低下を防止することができ、延いては、加湿がなされる燃料電池の発電能力の低下を防止することができる。

【0070】請求項2記載の燃料電池の加湿装置では、水の流路中に配置された触媒により、多孔質膜を透過して水の流路側に進入した水素ガスを水に変化させることができる。このため、水の流路側に進入した水素ガスを除去することができる。従って、その水素ガスに起因する加湿機能の低下を防止することができ、延いては、加湿がなされる燃料電池の発電能力の低下を防止することができる。

【0071】請求項3記載の燃料電池の加湿装置では、 多孔質膜を透過して水の貯留路中に進入したガス量が多くなると、外部に排気することができる。このため、そのガスに起因する加湿機能の低下を防止することができ、延いては、加湿がなされる燃料電池の発電能力の低下を防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池の加湿装置を備えた第1実施例としての固体高分子型燃料電池の発電システム1の概略構成図である。

- 【図2】燃料電池本体の電池セルの構造図である。
- 【図3】水素ガス加湿器20の構造図である。
- 【図4】触媒反応層22周辺の模式図である。
- 【図5】第2実施例の水素ガス加湿器に用いられる多孔 質膜121の模式図である。
- 【図6】第3実施例としての燃料電池発電システム20 1の概略構成図である。
- 【図7】第3実施例で用いられるホルダ300の斜視図である。
- 【図8】ホルダ300の分解斜視図である。
- 【図9】第4実施例としての水素ガス加湿システムの概略構成図である。
- 【図10】電子制御ユニット490により実行される制御バルブ開閉処理を示すフローチャートである。
- 【図11】他の実施例の水素ガス加湿器600の構造図

である。

【図12】望ましくない比較例の構造図である。

【符号の説明】

1…燃料電池発電システム

10…燃料電池本体

10a…冷却部

10b…アノード側流路入口

10c…カソード側流路入口

11…電解質膜

12…カソード

13…アノード

14…セパレータ

14p…酸素ガス流路

15…セパレータ

15p…水素ガス流路

16,17…集電板

20…水素ガス加湿器

2 1…多孔質膜

22…触媒反応層

2 2 a …白金

22b…カーボン粒子

23…セパレータ

23p…水素ガス流路

24…セパレータ

24p…水流路

25, 26…0リング

27, 28…シール部材

30…酸素含有ガス加湿器

40…共用水タンク

50…管路

50P…加圧ポンプ

60…管路

60P…加圧ポンプ

70…管路

70円…加圧ポンプ

80,90…管路

121…多孔質膜

1 2 2 a …白金

122b…シリカ粒子

201…燃料電池発電システム

220…水素ガス加湿器

230…酸素含有ガス加湿器

300…ホルダ

301,302…サポートスクリーン

303…膜体

304, 305…パッキング

306…内側ボディ

307…外側ボディ

308…ロックナット用ガスケット

309…ロックナット

401…水素ガス加湿システム

410…加湿器本体

410…水素ガス加湿器

421…多孔質膜

423, 424…部材

423p…水素ガス流路

424p…水流路

430…管路

440…加圧ポンプ

450…水タンク

460…制御バルブ

470…管路

480…水位センサ

490…電子制御ユニット

600…水素ガス加湿器

6 2 1 … 多孔質膜

623,624…セパレータ

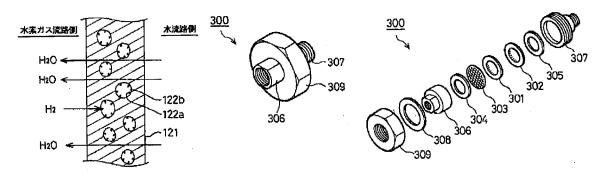
623p…水素ガス流路

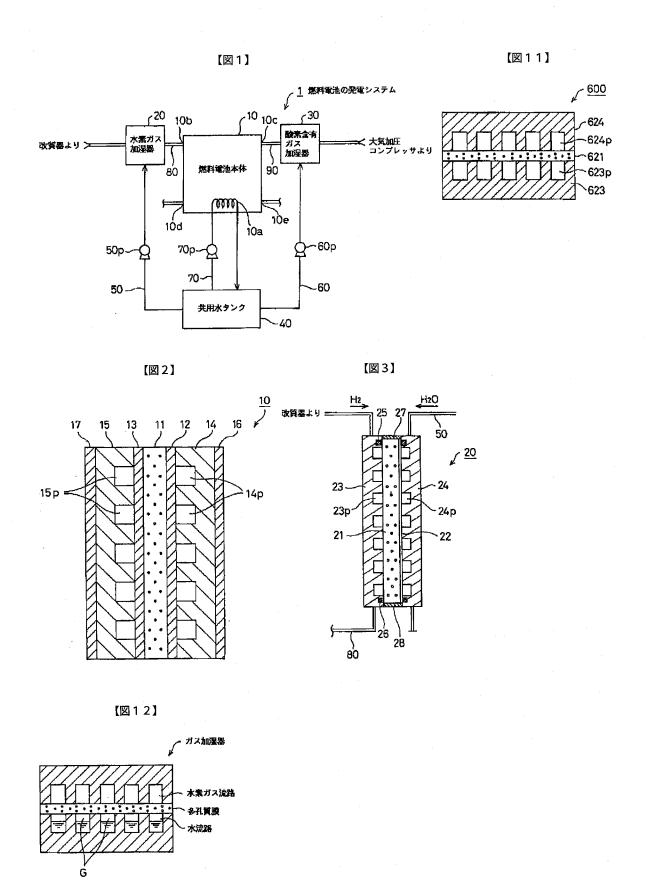
624p…水流路

【図5】

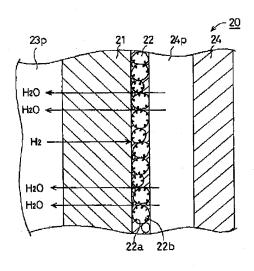
【図7】

【図8】





[図4]



【図6】

